

## Photocatalytic Removal of Metronidazole Using Magnetic TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>): Synthesis, Characterization, and Operational Parameters

Ali Esrafil<sup>1</sup>,  
Saeedeh Khosravi<sup>2</sup>,  
Mitra Gholami<sup>3</sup>,  
Mahdi Farzadkia<sup>3</sup>,  
Ghadir Abdollahi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Research Center for Environmental Health Technology, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Professor, Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received June 20, 2017; Accepted October 16, 2017)

### Abstract

**Background and purpose:** Photocatalysis process with TiO<sub>2</sub> is a well-known method for removal of pollutants from water. However, the small particle size of TiO<sub>2</sub>, and therefore difficulty in its separation after treatment impede its commercialization. The aim of this study was to synthesize the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles (NPs) and evaluation of its efficiency in removal of metronidazole (MNZ) from aqueous solutions.

**Materials and methods:** The NPs were synthesized via sol-gel method, and characterized using SEM, XRD, VSM, and BET analysis. Then, the effect of operational parameters, including catalyst dosage, pH, and initial concentration of MNZ on removal efficiency were examined. The order of reaction and kinetic model, as well as the reusability potential of the catalyst were all investigated in the optimum run. Finally, comparison was made between the adsorption, direct photolysis, application of commercial Degussa P25 TiO<sub>2</sub> (p25), and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> NPs.

**Results:** The so-synthesized catalyst showed good superparamagnetic properties. The optimum conditions for the MNZ removal were pH=8, the catalyst dosage=1.5 g/L, and initial concentration of MNZ=40 mg/L under 180 min UV irradiation time. The kinetic study revealed that the photocatalytic degradation of MNZ followed the pseudo- first order ( $R^2=0.9912$ ) and the Langmuir-Hinshelwood model ( $R^2=0.9976$ ).

**Conclusion:** According to the results, the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> NPs were almost as effective as commercial catalyst Degussa P25 TiO<sub>2</sub> in removal of MNZ ( $P>0.05$ ). Due to the simple separation with external magnetic field and reusability potential, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> NPs can be considered as a suitable alternative for Degussa P25 TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** photocatalysis, titanium dioxide, magnetic nanoparticles, Metronidazole

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (159): 97-115 (Persian).

# حذف فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول، با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{TiO}_2 (\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2)$ سنتز، تعیین مشخصات، و پارامترهای بهره برداری

علی اسرافیلی<sup>۱</sup>  
سعیده خسروی<sup>۲</sup>  
میترا غلامی<sup>۳</sup>  
مهدی فرزادکیا<sup>۳</sup>  
قدیر عبدالرحیمی<sup>۲</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از  $\text{TiO}_2$ ، یک روش شناخته شده برای حذف آلاینده‌های آب است. اما اندازه کوچک ذرات  $\text{TiO}_2$  و در نتیجه مشکل جداسازی آن بعد از تصفیه، مانع تجاری سازی آن می‌گردد. هدف از این مطالعه سنتز نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  و بررسی کارایی آن در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول (MNZ) از محلول‌های آبی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه کاربردی، پس از سنتز نانو ذرات به روش سل-ژل، ویژگی‌های آن از طریق آنالیزهای XRD، SEM، VSM و BET تعیین گردید. تأثیر پارامترهای بهره برداری شامل دوز کاتالیست، pH و غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف، آزمایش و درجه واکنش و سینتیک حذف، به همراه قابلیت بازیابی کاتالیست در فاز بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در انتها، مقایسه بین روش‌های جذب، فوتولیز مستقیم، کاربرد کاتالیست تجاری Degussa  $\text{P25 TiO}_2$  و کاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  انجام گرفت و نتایج مورد مقایسه قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج آنالیزها نشان داد کاتالیست سنتز شده ویژگی‌های سوپر پارامغناطیسی خوبی از خود نشان می‌دهد. شرایط بهینه برای حذف مترونیدازول در دوز کاتالیست برابر با  $1/5 \text{ g/L}$ ،  $\text{pH}=8$  و غلظت اولیه MNZ برابر با  $40 \text{ mg/L}$  در زمان ۱۸۰ دقیقه تابش UV، به دست آمد. مطالعات سینتیکی نشان داد حذف فوتوکاتالیستی MNZ از واکنش شبه درجه اول ( $R^2=0/9912$ ) و مدل لانگمویر-هینشلوود ( $R^2=0/9997$ ) پیروی می‌کند.

**استنتاج:** با توجه به نتایج به دست آمده، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  به اندازه کاتالیست تجاری Degussa  $\text{P25 TiO}_2$  در حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول مؤثر می‌باشد ( $p > 0/05$ ) و با در نظر گرفتن سادگی جداسازی آن در یک میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت استفاده مجدد از آن، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای Degussa  $\text{P25 TiO}_2$  مورد توجه قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیز، دی اکسید تیتانیوم، نانو ذرات مغناطیسی، مترونیدازول

## مقدمه

پلی کلرینه و هیدرو کربن‌های آروماتیک پلی سیکلیک به آلاینده‌های نو ظهور مانند داروها و آنتی‌بیوتیک‌ها

در طول دهه‌ی گذشته توجه مطالعات زیست محیطی از آلاینده‌های متقدم متداول (بی‌فیل‌های

E-mail: saeedeh.khosravi.9@gmail.com

مؤلف مسئول: سعیده خسروی - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. استاد، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

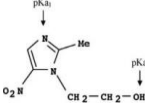
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۵/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۷/۲۴

معطوف شده است (۱). بر اساس گزارش منتشر شده توسط سازمان جهانی بهداشت در سال ۲۰۱۱ و ۲۰۱۲، آلاینده های نو ظهور در فاضلاب، آب های سطحی و زیرزمینی و در حد کمتری در آب آشامیدنی حضور دارند (۲). از آنجا که سیستم های متداول تصفیه آب و فاضلاب برای حذف این دسته از ترکیبات طراحی نشده اند، بنابراین این ترکیبات به طور پیوسته و عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب و پساب های شهری و صنعتی در محیط زیست رها می شوند (۳،۴). حضور این ترکیبات در اجزاء مختلف محیط زیست، حتی در غلظت های پایین، باعث ایجاد سمیت مزمن، اختلال در سیستم اندوکراین و توسعه مقاومت به پاتوژن ها می شود (۵،۶). داروها و آنتی بیوتیک ها یکی از مهم ترین گروه های آلاینده های نو ظهور می باشند. این ترکیبات آلی نه تنها از طریق پساب خروجی از صنایع داروسازی، بلکه به دلیل ناقص بودن متابولیسم داروها در طی درمان، بخش قابل توجهی از آن ها به شکل فعال دارویی دفع می گردد و به محیط های آبی راه می یابد (۴،۷). تماس مزمن با دوزهای پایین آنتی بیوتیک ها منجر به تکثیر انتخابی باکتری های مقاوم می شود، که می تواند ژن های مقاوم شده را به باکتری های نسل بعد و یا سایر باکتری های غیر مرتبط از طریق پدیده ای به نام انتقال افقی ژن، منتقل کند. حضور آنتی بیوتیک ها در محیط از جنبه های سم شناسی اکولوژیک نیز اهمیت دارد. به دلیل قابلیت این ترکیبات در تغییر اکوسیستم، به طوری که حضور آن ها می تواند دلیلی بر روند مشاهده شده در کاهش تنوع زیستی باشد، حذف این ترکیبات از محیط های آبی دارای اهمیت می باشد (۸-۱۱).

مترونیدازول یکی از آنتی بیوتیک های گروه نیترو ایمیدازول است که ویژگی های آنتی باکتریال و ضد التهابی دارد و به طور گسترده برای درمان عفونت های ناشی از باکتری های بی هوازی، پروتوزوآها، و باکترئیدها به کار می رود. آنتی بیوتیک مترونیدازول یکی از

پرکاربردترین آنتی بیوتیک های جهان است. و در لیست داروهای اساسی سازمان جهانی بهداشت قرار دارد (۱۲،۱۳). طبق گزارش منتشر شده توسط سازمان غذا و دارو ایران در سال ۱۳۹۰، مترونیدازول جزء ده داروی پر مصرف کشور بوده است و در این میان رده ی چهارم را به خود اختصاص داده است (۱۴). علاوه بر کاربردهای گسترده انسانی، نیترو ایمیدازول ها به عنوان مکمل غذایی در صنایع مرغداری، و ضد انگل در پرورش ماهی کاربرد دارند که منجر به تجمع آن در حیوانات و همچنین در فاضلاب ناشی از پرورش ماهی و صنایع گوشت می شود (۱۵). غلظت آنتی بیوتیک مترونیدازول در آب حدود  $0.1-90/2 \mu\text{g/L}$  شناسایی شده است. با توجه به ویژگی های مترونیدازول انتظار نمی رود که این ترکیب در طول فرآیندهای متداول تصفیه به طور مؤثر حذف شود. به عنوان مثال در حذف مترونیدازول کارایی فرایند لجن فعال متعارف، تنها ۲۳ درصد می باشد. بنابراین فرآیندهای تصفیه پیشرفته برای حذف بیش تر این ترکیب لازم است. جدول شماره ۱ ساختار مترونیدازول به همراه ویژگی های فیزیکوشیمیایی آن را نشان می دهد.

جدول شماره ۱: مشخصات مترونیدازول (۱۵)

ترکیب	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)	حلالیت در آب (g/L)	pK <sub>a</sub>	ساختار ملکولی
Metronidazole (MNZ)	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	۱۷۱/۱۵	۹/۵	pK <sub>a1</sub> =۲/۵ pK <sub>a2</sub> =۱۴/۴	

مترونیدازول، به همراه سایر دارو های آنتی باکتریال و آنتی کوکسیدال که دارای ساختار حلقه ای نیترو ایمیدازول هستند مشکوک به سرطان زایی و جهش زایی می باشند. به دلیل عدم تجزیه پذیری بیولوژیکی، سمیت، پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی مترونیدازول، فاضلاب حاوی آن منجر به بروز اثرات زیان بار بر انسان و محیط اکولوژیکی می شود. بنابراین حذف مترونیدازول دارای اهمیت زیست محیطی، تکنیکی و اقتصادی می باشد (۱۶،۳).

1. Horizontal gene transfer

تاکنون روش‌های متعددی برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است، که می‌توان از روش‌های جذب سطحی، روش‌های بیولوژیکی، حذف با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، از ناسیون، فنتون و فوتوفنتون، فرایند توأم فراصوت/ازن/پرسولفات، و فرایند سونوکاتالیستی با  $\text{TiO}_2$  نام برد (۱۷، ۱۳، ۴). هر کدام از این روش‌ها علاوه بر مزایا، معایبی نیز دارند که در حذف آنتی‌بیوتیکی مترونیدازول از محیط آبی مشکلاتی را به وجود می‌آورند. به عنوان مثال فرایند ازن زنی با وجود این که می‌تواند راندمان حذف بالای ۹۰ درصد را نشان دهد، اما، محصولات جانبی به شدت سمی تولید می‌کند (۵). Carrales-Alvarado و همکاران در سال ۲۰۱۴، بیان کردند که تابش UV، در حذف نیترو ایمییدازول‌ها از محلول‌های آبی مؤثر نیست، زیرا نیازمند دوز بالای تابش یا مدت زمان مواجه زیاد، می‌باشد (۱۵). در چند سال اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۱</sup> (AOPs)، به منظور حذف ترکیبات آلی به خصوص ترکیبات آلی مقاوم، مورد استفاده قرار گرفته است (۱۷). در بین فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از  $\text{TiO}_2$  توجه زیادی را به عنوان یک روش کارآمد و غیرسمی برای تصفیه آب به خود جلب نموده است. این کاتالیست فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی در شرایط آزاد (دما و فشار) از خود نشان می‌دهد، به علاوه پایداری خوبی داشته و نسبتاً ارزان می‌باشد (۱۹، ۱۸). قرار دادن ذرات  $\text{TiO}_2$  تحت تابش فوتون‌هایی با تراز انرژی بالاتر از گاف انرژی آن (حدود ۳/۲ eV)، می‌تواند باعث تولید جفت الکترون-حفره ( $e^-/h^+$ ) شود. که متعاقب آن رادیکال‌های آزادی تولید می‌گردد که اکسیدکننده‌های قوی برای آلاینده‌های جذب شده می‌باشند. به دلیل گاف انرژی بالای  $\text{TiO}_2$ ، تابش UV ( $\lambda < 395 \text{ nm}$ ) به عنوان منبع نوری ضروری است (۲۰). مطالعات نشان می‌دهند با کاربرد ساده پودر  $\text{TiO}_2$  در

یک راکتور دوغابی می‌توان به نتایج مؤثری دست یافت. مطالعه Giraldo و همکاران نشان می‌دهد که فوتوکاتالیز با استفاده از  $\text{TiO}_2$  یک روش سریع و مؤثر برای حذف آنتی‌بیوتیک اکسولونیک اسید می‌باشد، به طوری که آلاینده اولیه به محصولات جانبی تبدیل می‌شود که فعالیت ضد میکروبی نداشته و دارای سمیت پایین تری نیز می‌باشند. بنابراین می‌توانند در مراحل بعدی تحت تصفیه بیولوژیکی تجزیه شوند (۲۱).

در هر حال، این تکنولوژی دارای موانع تکنیکی است که مانع تجاری‌سازی آن می‌شود و مهم‌ترین آن بازیابی ذرات  $\text{TiO}_2$  بعد از تصفیه و در خروجی راکتور است (۲۲، ۲۰). برای حل این مشکل می‌توان از دو رویکرد جداسازی به وسیله ته نشینی و تثبیت کاتالیست استفاده کرد (۲۳). یکی از روش‌های متداول برای جداسازی به وسیله ته نشینی ذرات  $\text{TiO}_2$ ، تنظیم pH و فرایند کواگولاسیون-فلوکولاسیون می‌باشد. در این روش معمولاً بخشی از ذرات  $\text{TiO}_2$  در آب تصفیه شده باقی می‌ماند. بنابراین برای پاکسازی نهایی، یک مرحله اضافه تر میکرو فیلتراسیون لازم است (۲۴). جداسازی به وسیله تثبیت ذرات  $\text{TiO}_2$  بر روی حامل‌هایی مانند کوارتز، ژل سیلیکا، آلومینا، زئولیت و کربن فعال می‌باشد. با این روش علاوه بر مشکلات ناشی از انتقال جرم، کاهش قابل ملاحظه فعالیت فوتوکاتالیستی نیز مشاهده می‌گردد. در سال‌های اخیر، یک رویکرد متفاوت برای جداسازی ذرات  $\text{TiO}_2$  از طریق سنتز نانوذرات (NPs) با هسته مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و پوسته  $\text{TiO}_2$  مورد توجه قرار گرفته است که این نانو ذرات دارای ساختار هسته-پوسته بوده و به‌طور همزمان دارای ویژگی‌های مغناطیسی و فوتوکاتالیستی می‌باشند. بنابراین به راحتی می‌توان آن را با به کار بردن یک میدان مغناطیسی خارجی از آب تصفیه شده جدا نمود (۲۵، ۲۶، ۲۲).

تاکنون، بیش تر فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی سنتز شده دارای هسته مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، مگماییت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

1. Advanced Oxidation processes (AOPs)

آب دیونیزه، ترکیبات شیمیایی بدون خالص سازی و تصفیه اضافی استفاده گردید. جدول شماره ۲ خصوصیات مواد مورد استفاده در این مطالعه را نشان می دهد.

جدول شماره ۲: خصوصیات مواد مورد استفاده در مطالعه

نام ماده	فرمول مولکولی	Abbr.	تأمین کننده	کاربرد
مترونیدازول	$C_8H_8N_4O_3$	MNZ	Darmesdat, Merk Germany	تهیه محلول استوک
کلرید آهن III شش آبه	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	-	Sigma-Aldrich	ستر هسته مگنت
کلرید آهن II چهار آبه	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	-	Sigma-Aldrich	ستر هسته مگنت
ترا اتیل اورتوسیلیکات	$Si(OC_2H_5)_4$	TEOS	Sigma-Aldrich	ستر کاتالیت (پیش ماده)
ترا بوتوکسی تیتانیم	$C_6H_5O_4Ti$	-	Sigma-Aldrich	ستر کاتالیت (پیش ماده)
Ethanol	$C_2H_6O$	-	Merk	ستر کاتالیت (حلال)
آمونیاک	-	-	Merk	ستر کاتالیت (کاتالیزور)
کپسول گاز نیتروژن	$N_2$	-	-	ستر کاتالیت
Hydrochloric acid	HCl	-	Merk	pH تنظیم
سود	NaOH	-	Merk	pH تنظیم
Degussa P25 $TiO_2$	$TiO_2$	P 25	Degussa Corp	کاتالیت
نمک طعام	NaCl	-	-	pH اندازه گیری

#### سنتز نانوذرات مغناطیسی

بعد از یک سری مطالعات مقدماتی، روش ساده سل-ژل برای سنتز نانوذرات مغناطیسی دی اکسید تیتانیوم که دارای ساختار هسته-پوسته می باشد انتخاب گردید (۲۸، ۳۳-۱۹). برای سنتز نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ ، سه مرحله متوالی شامل، سنتز هسته مگنتیت، پوشش گذاری سیلیکا بر روی هسته و در آخر پوسته گذاری مستقیم  $TiO_2$  انجام شد.

در مرحله اول، هسته مگنتیت به روش هم رسوبی و با استفاده از ماده اولیه  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در محیط بازی سنتز شد. برای این کار، ابتدا ۱۱/۶۸ g از  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و ۴/۳۱ گرم  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  در ۲۰۰ mL آب دیونیزه حل کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به شدت هم زده (۶۰۰ دور در دقیقه) شد و برای جلوگیری از اکسیداسیون با گاز نیتروژن حباب دهی شد. از آن جاکه رسوب یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در حضور  $OH^-$  انجام می شود ضمن هم زدن، ۷۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۳۰ درصد (W/V) به صورت قطره ای به راکتور اضافه شد. همان طور که انتظار می رفت در این مرحله رنگ محلول از نارنجی به قهوه ایی تغییر کرد که نشان دهنده تشکیل اکسیدهای آهن مگنتیت ( $Fe_3O_4$ )

و یا فریت (مانند  $CoFe_2O_4$ ،  $NiFe_2O_4$ ) و پوسته ایی از  $TiO_2$  بوده اند (۲۶). از بین این ترکیبات،  $Fe_3O_4$  به دلیل ویژگی های مغناطیسی قابل توجه و سمیت پایین توجه بیش تری را به خود جلب نموده است (۲۰). از آن جاکه گاف انرژی در  $Fe_3O_4$  باریک تر از  $TiO_2$  است، بنابراین با تابش UV، حامل های بار تولید شده در  $TiO_2$  به لایه  $Fe_3O_4$  منتقل می شوند که این امر باعث افزایش بازیابی الکترون-حفره، و در نتیجه کاهش فعالیت فوتوکاتالیتیکی می شود. قرار دادن یک لایه میانی از  $SiO_2$  بین هسته مغناطیسی و پوسته  $TiO_2$ ، باعث جلوگیری از انحلال آهن تحت تابش UV، پوشش دهی بهتر  $TiO_2$  و مانع ای برای آن که هسته مغناطیسی به عنوان یک مرکز بازیابی الکترون-حفره عمل نماید، می گردد (۲۲، ۲۶، ۲۷). در مطالعه Xu و همکاران، قرار دادن لایه  $SiO_2$  بین  $Fe_3O_4$  و  $TiO_2$  باعث بهبود قابل توجه در راندمان حذف فتل از آب نسبت به عدم حضور لایه  $SiO_2$  گردید (۱۹).

بر اساس بررسی های صورت گرفته، تاکنون مطالعه ایی در خصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  به منظور حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول انجام نگرفته است. بنابراین با توجه به ضرورت توسعه روش هایی برای حذف آنتی بیوتیک ها و نیاز به مطالعات بیش تر در زمینه کاربرد نانوذرات مغناطیسی، این مطالعه به بررسی سنتز نانوذرات مغناطیسی دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل و کاربرد آن در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول های آبی پرداخته است.

#### مواد و روش ها

در این مطالعه ی کاربردی، برای تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز، از محلول استوک مترونیدازول با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، از طریق انحلال ۰/۱ g پودر خالص مترونیدازول در 100cc متانول (مرک)، (HPLC grad) استفاده گردید و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد. در کلیه مراحل آزمایش، از

می‌باشد. در انتهای این مرحله سوپرناتانت به طور مغناطیسی و با کمک آهن ربا (۱ تسلا) جدا شد.

در مرحله دوم به منظور پوشش دهی لایه  $\text{SiO}_2$  از روش سل-ژل استفاده شد. بدین ترتیب که محصول مگنتیت مرحله اول در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه، ۸۰ میلی لیتر اتانل (۶۵ درصد) به عنوان حلال و ۶ میلی لیتر آمونیاک (۲۸ درصد) به عنوان کاتالیزور پراکنده شد و سپس ۱۸ میلی لیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ساز، قطره قطره و به آرامی اضافه گردید و سپس محلول به مدت ۵ ساعت با استفاده از یک همزن، ۶۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سوپرناتانت به کمک آهن ربا جدا گردید و سه بار با اتانل و آب مقطر شستشو داده شد و در یک آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

در مرحله بعد،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  به عنوان هسته، و دی اکسید تیتانیوم برای پوشش دهی استفاده شد. برای این کار، ۰/۳ g از این نانوذرات در ۶۰ میلی لیتر اتانول بدون آب ۹۹ درصد (V/V) پراکنده شد و سپس ۱۴ میلی لیتر تیتانیوم تترا بوتوکساید به آرامی به آن اضافه شد. این مخلوط با شدت زیاد (۶۰۰ دور در دقیقه) به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس سوپرناتانت به طور مغناطیسی جدا شده و سه بار با آب و اتانل شسته شد و به این علت که فاز آاناتاز دی اکسید تیتانیوم که بالاترین فعالیت فوتوکاتالیکی را دارد با حرارت ذرات  $\text{TiO}_2$  بین  $400-600^\circ\text{C}$  تولید می شود، در آخر به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه گردید (۲۸).

تعیین مشخصات نانو ذرات سنتز شده

مورفولوژی کاتالیست سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (S360, MV2300) تعیین گردید. جهت تعیین کیفی ترکیبات کاتالیست و ساختار کریستالی آن، آنالیز الگوی انکسار اشعه ایکس (XRD) (X'pert pro MPD-PANalytical) در ۴۰ kv و ۳۰ mA با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\text{nm}$ ) انجام شد.

داده ها در اسکن مرحله ایی ۰/۰۲ و زمان ۳ s در محدوده ۲۰-۸۰ =  $2\theta$  بدست آمد. مساحت سطحی نانوذرات از طریق ایزوترم های جذب نیتروژن (BET) (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه گردید. برای تعیین ویژگی های مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM) (Princeton-Applied Research, 155/magnet: Varian, V-7300) در دمای اتاق استفاده شد.

برای تعیین  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  از روش pH-drift از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت، و از محلول های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل کننده pH استفاده گردید (۳۴). در این آزمایش ۵۰ میلی لیتر از محلول الکترولیت در یک فلاسک ارلن مایر ریخته شد. سپس pH فلاکس های ارلن مایر در بازه بین ۲ تا ۱۲ از طریق اضافه کردن اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و محلول های سود تنظیم گردید و بعد ۰/۱۵ گرم نمونه کاتالیست، به هر فلاکس ارلن مایر اضافه گردید. درب آن بسته شد و pH نهایی بعد از ۲۴ ساعت چرخش مداوم بر روی شیکر با ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق سنجش گردید (۱۲، ۱۰۸، ۶، ۴، ۲). نقطه ای که pH منحنی خط  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$  را قطع می کند به عنوان pH نقطه بار صفر ثبت گردید.

آزمایشات فوتوکاتالیستی

در این مطالعه کاربردی، آزمایشات در راکتور ناپیوسته و با حجم کاری ۱ لیتر در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. منبع تابش از طریق یک لامپ UV مستغرق در محلول که دارای لایه ایی از کوارتز، که به طور عمودی در مرکز راکتور قرار داشته است، تأمین شد. شدت لامپ  $50000 \mu\text{W}/\text{s}/\text{cm}^2$ ، و طول موج تابشی در محدوده UV-C بوده است. اختلاط در راکتور از طریق قرار دادن آن بر روی شیکر تأمین گردید. تمامی آزمایشات به مدت ۱۸۰ دقیقه و در دمای  $22 \pm 3$  درجه سلسیوس انجام شد. برای ثابت نگه داشتن دما، راکتور

درون محفظه آب خنک کننده با چرخش مداوم قرار گرفت. جهت تنظیم pH از سود و اسید کلریک ۰/۱ نرمال استفاده گردید. در شروع هر آزمایش، قبل از روشن کردن لامپ UV، ابتدا سوسپانسیون نانوذرات کاتالیست و آلاینده به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داده شد تا عمل جذب و وا جذب آنتی بیوتیک به تعادل برسد سپس لامپ UV روشن شده و جذب قرائت گردید. غلظت پس از دوره تاریکی، به عنوان غلظت در نقطه صفر در محاسبات استفاده شد. بعد از آن، برای برداشت نمونه در فواصل زمانی مشخص مقدار ۳ میلی لیتر از محلول برداشته و ذرات کاتالیست به صورت مغناطیسی و با آهن ربای ۱ تسلا جدا شد. باقیمانده غلظت مترونیدازول با اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش (DR6000, HACH) در ماکزیمم پیک جذب ۳۲۰ نانو متر اندازه گیری شد. جهت اندازه گیری غلظت باقیمانده مترونیدازول، در نمونه های پایین تر از حد تشخیص اسپکتروفتومتر، از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC, CECIL, 4100) استفاده گردید. این دستگاه مجهز به دتکتور UV/VIS مدل ۴۲۰۰ و ستون C18ec (۵ μm ۲۵۰ × ۴/۶) بوده است و قرائت ها در طول موج ۳۱۸ nm انجام گردید. فاز متحرک ترکیبی با درصد حجمی ۲۰ به ۸۰ از استونیتریل، آب با دبی ۱ میلی متر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرو لیتر بوده است. تأثیر پارامترهای بهره برداری شامل دوز کاتالیست ۰/۵-۳ گرم در لیتر، pH = ۲-۱۰، غلظت اولیه آلاینده ۴۰-۷۵ میلی گرم در لیتر بوده است که با متد one factor at the time بر راندمان حذف آزمایش شد، و سینتیک تجزیه مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین میزان استفاده مجدد از کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفت بدین نحو که بعد از هر آزمایش، اختلاط راکتور متوقف شده و به نانوذرات اجازه داده شد تا به صورت مغناطیسی جدا شوند، سپس محلول آبی از راکتور خارج شده و با محلول جدید مترونیدازول جایگزین شد. در نهایت مقایسه بین روش های جذب، فوتولیز مستقیم و

فرایندهای فوتوکاتالیست با استفاده از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  و کاتالیست تجاری P25 انجام شد و نتایج از نظر راندمان حذف مورد مقایسه قرار گرفتند. یافته های حاصل از مقایسه توسط نرم افزار Excell و با استفاده از آنالیز آماری Independent sample t-Test تجزیه و تحلیل شد.

## یافته ها

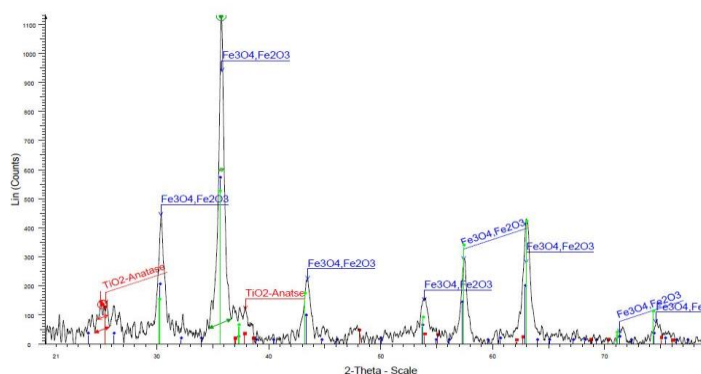
ویژگی فوتوکاتالیست سنتز شده، بیشترین مغناطیس اشباع ( $M_s$ )، وادارندگی ( $H_c$ ) و مغناطیس پسماند ( $M_r$ ) به ترتیب برابر با ۴۴/۷۰ emu/g، ۳۰ Oe و ۴/۷۰ emu/g می باشد. مقادیر پایین  $H_c$  و  $M_r$  نشان می دهد که نمونه سنتز شده رفتار سوپر پارامغناطیسی خوبی در دمای اتاق نشان می دهد. همچنین مقادیر بسیار پایین  $M_r$  نشان می دهد که ذرات کاتالیست بعد از جداسازی مغناطیسی کلوخه و متراکم نشده است و جهت استفاده مجدد از کاتالیست، به راحتی در محلول پراکنده می شوند. مقادیر بالای  $M_s$  نیز نشان می دهد فرایند لایه گذاری در مراحل سنتز، ویژگی های مغناطیسی نانوذرات را خیلی تحت تأثیر قرار نداده است و کاتالیست سنتز شده از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی برخوردار است. تصویر شماره ۱ (الف) آنالیز VSM را برای کاتالیست سنتز شده در دمای اتاق (۲۵°C) نشان می دهد.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  در محدوده زاویه  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  در تصویر شماره ۱ (ب) نشان داده شده است. پیک های حاصل از این آنالیز با الگو های استاندارد موجود برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS File no.19-0629) و  $\text{TiO}_2$  (JCPDS File no.21-1272) مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج حضور این دو ترکیب را نشان می دهد. همچنین عدم مشاهده پیک های مربوط به  $\text{SiO}_2$  (JCPDS File no.20-1050) نشان دهنده تشکیل یک لایه آمورف  $\text{SiO}_2$  بر روی هسته مغناطیسی می باشد. نکته قابل توجه دیگر آن است که پیک های مربوط به

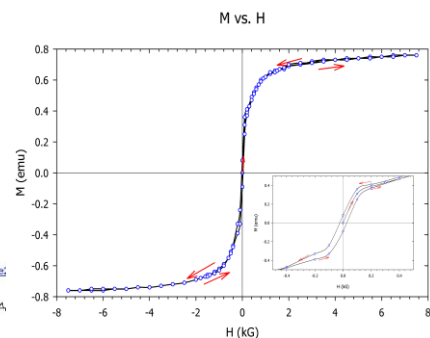
هماتیت (JCPDS File no.33-0664) در طیف به دست آمده رؤیت نشده است که عدم تغییر رنگ از قهوه‌ای به نارنجی در طول مرحله کلسینه کردن نیز تاییدکننده عدم تشکیل هما تیت ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) است. اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه شرر در مورد هسته مگنتیت بر اساس پهنای پیک (۱۱۳) و کریستال‌های دی اکسید تیتانیوم بر اساس پهنای پیک (۱۰۱) به ترتیب برابر با ۱۷/۱۳ و ۹ نانومتر بدست آمده است. همان‌طور که در تصویر شماره ۱ (ج)، در دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر نشان داده شده است نانوذرات دارای ساختار نسبتاً کروی هستند که ماتریکس  $\text{TiO}_2$  به صورت لایه‌ی سفید رنگ در تصویر مشخص است. مقدار  $S_{\text{BET}}$  برای نانوذرات

سنتر شده برابر با  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  بدست آمده است که به دلیل افزایش کلی اندازه ذرات ناشی از فرایند لایه گذاری، از مقدار  $S_{\text{BET}}$  مربوط به P25 ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) کوچک تر است و مقدار  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  برای کاتالیست سنتر شده برابر با ۶/۲ بدست آمده است. در دیگر مطالعات نیز  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  کاتالیست  $\text{TiO}_2$  در محدوده ۴/۵-۷ قرار دارد (۱۸). در جدول شماره ۳ خلاصه‌ای از ویژگی‌های کاتالیست‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل نانوذرات سنتر شده و کاتالیست تجاری P25 آمده است.

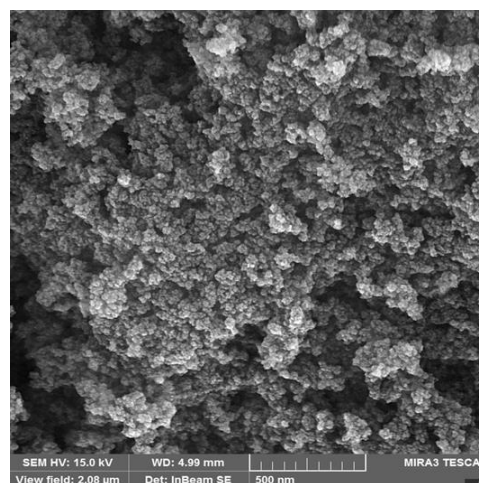
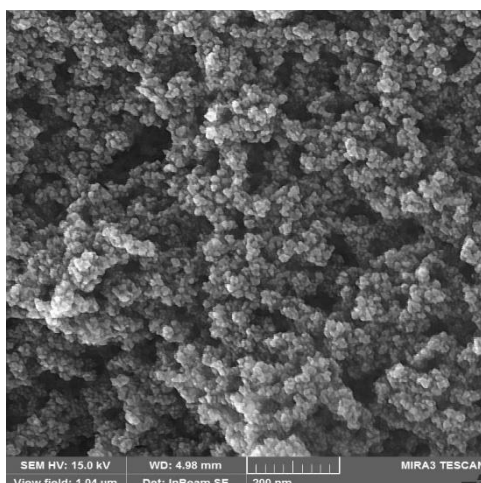
در این مطالعه، به منظور بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول و تعیین مقدار بهینه آن، غلظت‌های مختلفی از کاتالیست سنتر شده (۳-۵/۰ گرم



ب



الف



ج

تصویر شماره ۱: الف: آنالیز VSM، ب: الگوی XRD، ج: تصویر SEM

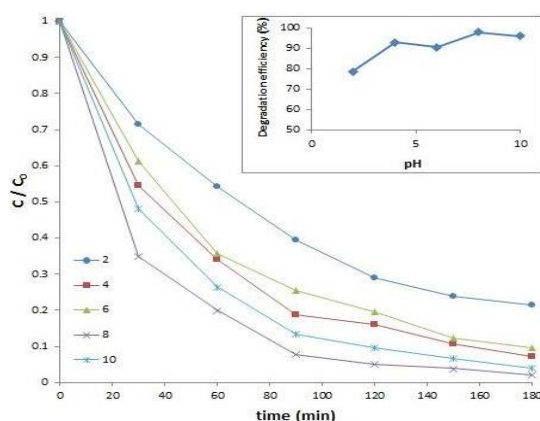


جدول شماره ۳: مشخصات نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه

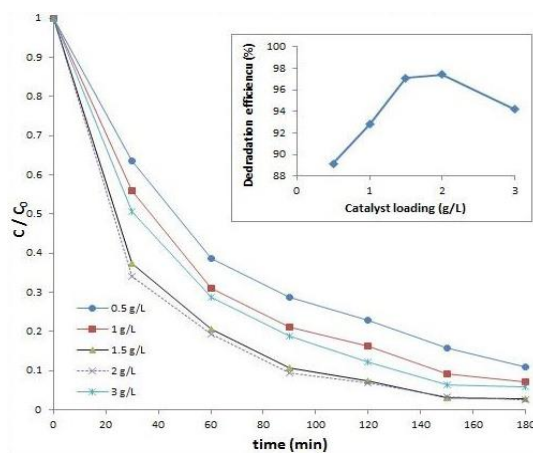
H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>R</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> (emu/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Crystallite size (nm)	Composition (wt.%)	NP sample
-	-	-	۵۰	۲۱	۸۰ anatase ۲۰ rutile	Degussa P25 TiO <sub>2</sub>
۳۰	۴/۷۰	۴۴/۷۰	۲۲	M(۱۷/۱۳) A(۹)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (۵۶/۸۶) SiO <sub>2</sub> (۲۱/۴۷) TiO <sub>2</sub> (۲۱/۶۵)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>

در لیتر) در شرایط ثابتی از سایر متغیرها (pH=7، غلظت اولیه مترونیدازول برابر با ۶۰ mg/L) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در نمودار شماره ۱ آمده است. همان گونه که ملاحظه می شود با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ به ۲ گرم در لیتر، راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول از ۸۹/۱۵ درصد به ۹۷/۴ درصد افزایش یافته است، اما افزایش بیش تر دوز کاتالیست منجر به کاهش راندمان حذف تا ۹۴/۱۸ درصد می شود. راندمان تجزیه در دوز کاتالیست ۱/۵ گرم در لیتر به مقدار تقریباً ثابتی می رسد (۹۷/۱ درصد) که تفاوت قابل توجه ای با حداکثر راندمان ندارد و به منظور مدیریت مصرف مواد مورد استفاده در مطالعه، دوز ۱/۵ g/L به عنوان دوز بهینه کاتالیست در نظر گرفته شد و سایر آزمایشات با این مقدار از کاتالیست انجام گردید.

به منظور بررسی تأثیر pH بر حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول، غلظت ۶۰ mg/L از محلول مذکور در pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰، در دوز بهینه کاتالیست و مدت زمان تابش ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت همان طور که در نمودار شماره ۲ مشخص گردید راندمان حذف مترونیدازول با افزایش pH، افزایش یافته است و در pH = ۸ به بالا ترین راندمان حذف، برابر با ۹۷/۸۵ درصد می رسد. به طور کلی راندمان حذف در محدوده قلیایی و خنثی بهتر از حالت اسیدی بوده است و pH بهینه در حالت قلیایی قرار دارد و راندمان حذف در قلیایی ترین حالت، بیشتر از حالت اسیدی می باشد. بنابراین pH برابر با ۸ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شده است و سایر آزمایشات در این مقدار عددی pH انجام گردید.

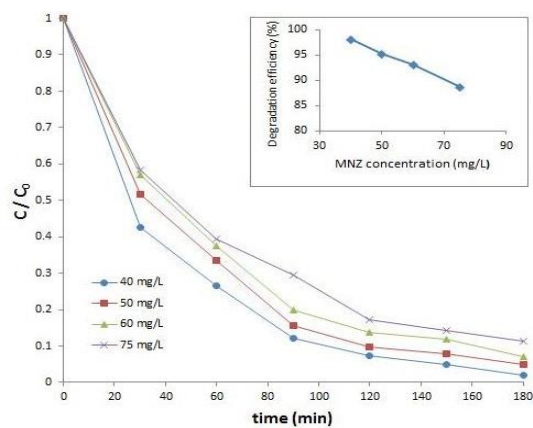


نمودار شماره ۲: تأثیر pH اولیه بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول (دوز کاتالیست ۱/۵ g/L، غلظت مترونیدازول = ۶۰ mg/L)



نمودار شماره ۱: تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول (pH=8، غلظت مترونیدازول = ۶۰ mg/L)

تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول (۷۵-۴۰ میلی گرم در لیتر) در فرایند حذف فوتوکاتالیستی تحت شرایط ثابتی از سایر متغیرها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۳ آمده است. همان طور که مشخص است با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان حذف کاهش می یابد، به طوری که حداقل راندمان برابر با ۸۸/۶۵ درصد در غلظت ۷۵ میلی گرم در لیتر و حداکثر راندمان ۹۸/۰۵ درصد در غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر می باشد.



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف (pH ۸، دوز کاتالیست ۵/۱ g/L)

به منظور بررسی درجه واکنش، داده های آزمایشگاهی به دست آمده در غلظت های مختلف مترونیدازول، در معادلات واکنش درجه صفر، درجه اول و درجه دوم قرار گرفته و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفت. در مورد واکنش درجه صفر، درجه اول و درجه دوم به ترتیب فرم های خطی  $C_t$  و  $\ln C_t$  و  $1/C_t$  در برابر زمان برای هر یک از غلظت ها ترسیم شد و ملاک

جدول شماره ۳: مشخصات نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه

درجه واکنش	فرمول	فرم خطی	$R^2 C$ (mg/L)			
			۷۵	۶۰	۵۰	۴۰
درجه صفر	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -k$	$[C]_t = [C]_0 - kt$	۰/۸۳۷۷	۰/۸۲۱۶	۰/۷۴۱۳	۰/۷۴۱۳
درجه اول	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -kC$	$\ln[C]_t = \ln[C]_0 - kt$	۰/۹۸۰۸	۰/۹۸۲۳	۰/۹۸۳۲	۰/۹۹۱۲
درجه دوم	$r = -\frac{d[C]}{dt} = -kC^2$	$\frac{1}{[C]_t} = \frac{1}{[C]_0} + kt$	۰/۹۶۵۵	۰/۹۰۹۸	۰/۹۱۳۹	۰/۷۳۸

انتخاب، ضریب رگرسیون خطی قرار گرفت. این فرایند با ضریب رگرسیون ۰/۹۹ از واکنش درجه اول پیروی می کند. نتایج این بررسی در جدول شماره ۴ آمده است.

#### بررسی سینتیک فرایند

سینتیک اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی با استفاده از معادله لانگمویر-هینشلوود آنالیز می شود (۳۶،۳۵). فرم اصلاح شده معادلات برای واکنش های انجام شده در سطح تبدالی جامد-مایع، به ترتیب معادله ۱، ۲ و ۳ می باشد.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{LH} \times k_c \times C_{MNZ}}{1 + K_{LH} \times C_{MNZ}} \quad \text{معادله ۱}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{LH} \times k_c \times t \quad \text{معادله ۲}$$

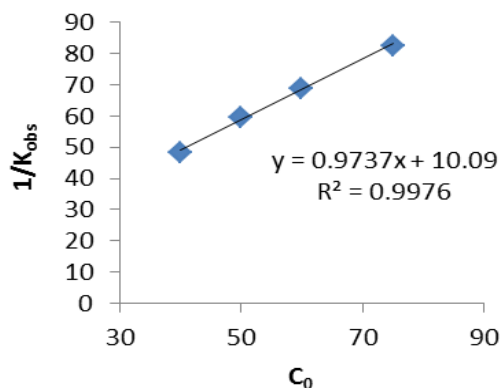
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{obs} \times t \quad \text{معادله ۳}$$

معادله ۴ فرم خطی معادله ۱ به منظور محاسبه ضرایب  $k_c$  و  $K_{LH}$  می باشد.

$$\frac{1}{K_{obs}} = \frac{1}{k_c K_{LH}} + \frac{[MNZ]_0}{k_c} \quad \text{معادله ۴}$$

در این معادلات،  $[MNZ]_0$  غلظت اولیه مترونیدازول (mg/L)،  $K_{obs}$  ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول است که متأثر از غلظت اولیه مترونیدازول می باشد،  $K_{LH}$  ثابت جذب اکسیداسیون فوتوکاتالیستی یا ثابت جذب لانگمویر (L/mg) و  $k_c$  ثابت سرعت واکنش در سطح ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) می باشد.

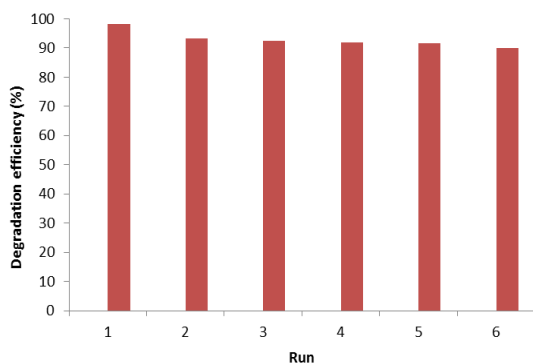
ترتیب برابر با  $1/0.27 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  و  $0.96 \text{ L mg}^{-1}$  به دست آمده است.



نمودار شماره ۵: تغییرات عکس ثابت سرعت واکنش در غلظت های مختلف مترونیدازول

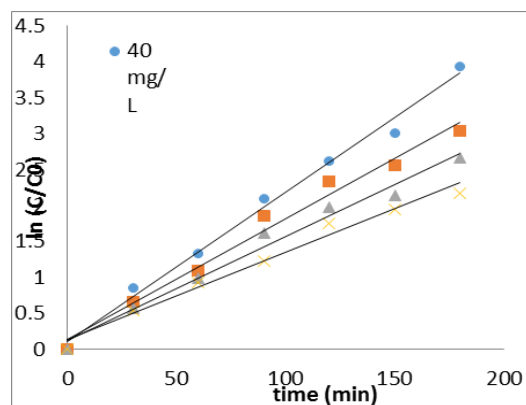
استفاده مجدد از کاتالیست

یکی از فاکتورهای مهم کاربرد یک کاتالیست در صنعت، حفظ قابلیت کاتالیستی بعد از استفاده در چرخه های پی در پی است. بدین منظور، آزمایش بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط فاز بهینه انجام گردید و کاتالیست در طول ۶ دوره بهره برداری مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در نمودار شماره ۶ مشخص شده است. راندمان تجزیه بعد از ۶ چرخه استفاده تنها ۸/۴۵ درصد کاهش نشان داده است و راندمان در چرخه ی ۶ همچنان بالای ۹۰ درصد است.



نمودار شماره ۶: تأثیر بازیابی کاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول (pH=۸، غلظت مترونیدازول =  $40 \text{ mg/L}$ ، دوز کاتالیست  $1/5 \text{ g/L}$ ، زمان = ۱۸۰ دقیقه)

در این مطالعه ابتدا با توجه به معادله ۳ مقدار  $K_{obs}$  محاسبه گردید. برای این منظور، تغییرات خطی  $\ln(C_0/C)$  در  $t$  برای داده های آزمایشگاهی به دست آمده برای هر یک از غلظت های مختلف مترونیدازول، ترسیم شد که نتایج آن در نمودار شماره ۴ مشخص گردیده است. مقادیر  $K_{obs}$  به طور مستقیم از آنالیز رگرسیون فرم خطی این نمودارها به دست می آید که مقادیر مربوط به هر غلظت در جدول شماره ۵ آمده است. همان گونه که از نتایج استنباط می شود، غلظت های پایین تر مترونیدازول مطابقت بیش تری با واکنش شبه درجه اول (ضریب  $R^2$  بالاتر) دارند.



نمودار شماره ۴: تغییرات خطی  $\ln(C_0/C)$  در برابر زمان در تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول در غلظت های مختلف

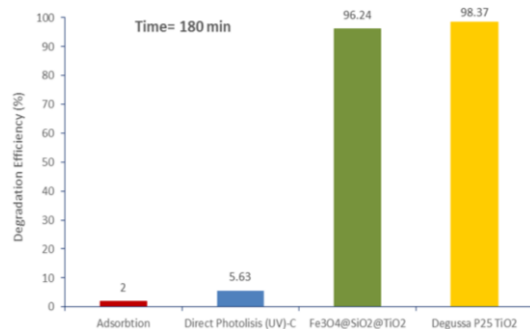
جدول شماره ۵: ثابت سرعت شبه درجه اول برای غلظت های مختلف مترونیدازول

$C_0$	$K_{obs} * 100 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
۴۰	۲	۰/۹۹۱۲
۵۰	۱/۷	۰/۹۸۳۲
۶۰	۱/۴	۰/۹۸۲۳
۷۵	۱/۲	۰/۹۸۰۸

به منظور محاسبه مقادیر  $k_c$  و  $K_{LH}$  با توجه به معادله ۴، نمودار  $1/K_{obs}$  در غلظت  $C_0$  ترسیم شد (نمودار شماره ۵). فرم خطی نمودار نشان می دهد که سرعت تجزیه، از مدل لانگمویر-هینشلوود پیروی می کند ( $R^2=0.9976$ ). مقادیر  $k_c$  و  $K_{LH}$  از نقطه تلاقی و شیب خط فوق به

### آزمایشات جذب و مقایسه فرایند فوتولیز مستقیم با فرایند فوتوکاتالیست

این آزمایشات به منظور تعیین میزان جذب آلاینده بر روی کاتالیست و تأثیر جذب بر راندمان حذف و همچنین برای تعیین تأثیر تابش UV بر تجزیه مولکول مترونیدازول انجام گردید. همچنین در آزمایشات دیگر، نانو کامپوزیت سنتز شده با کاتالیست تجاری P25 مورد مقایسه قرار گرفت (۳۷). از آنجا که دی اکسید تیتانیوم تنها جزء فعال نوری در نانو کامپوزیت سنتز شده می باشد، بنابراین به منظور مقایسه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  با پودر P25 از میزان بارگذاری یکسان  $\text{TiO}_2$  استفاده شد ( $0.5 \text{ g/L}$ ). نمودار شماره ۷ نتایج این آزمایشات را نشان می دهد. بر اساس نتایج راندمان حذف مترونیدازول با استفاده از نانو کاتالیست سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  (میانگین =  $96/24$  و انحراف معیار =  $1/9$ ) در مقایسه با کاتالیست تجاری P25 (میانگین =  $98/37$  و انحراف معیار =  $1/3$ ) از لحاظ آماری تفاوت معنا داری وجود ندارد ( $p=0.18$ ).



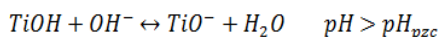
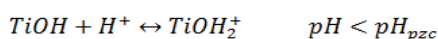
**نمودار شماره ۷:** راندمان حذف مترونیدازول از محلول های آبی در فرایند های جذب، فوتولیز مستقیم و فوتوکاتالیستی ( $\text{pH}=7$ )، غلظت مترونیدازول =  $40 \text{ mg/L}$ ، غلظت P25 برابر با  $0.5 \text{ g/L}$ ، غلظت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  برابر با  $2/3 \text{ g/L}$

### بحث

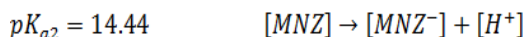
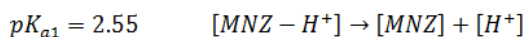
بعد از افزودن کاتالیست به راکتور، سرعت اکسیداسیون و راندمان به تعدادی از فاکتورهای بهره برداری بستگی دارد، بنابراین در این مطالعه به منظور

فهم بیشتر راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی مترونیدازول توسط کاتالیست دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده، به تأثیر برخی از متغیرهای اصلی شامل دوز کاتالیست،  $\text{pH}$  و غلظت اولیه آلاینده پرداخته ایم.

از پارامترهای مهم و ضروری، دوز کاتالیست است که مقدار بهینه آن بهترین عملکرد را به همراه خواهد داشت و نیز منجر به پایین نگه داشتن هزینه ها می گردد. نمودار شماره ۱ نشان می دهد با افزایش دوز کاتالیست، راندمان حذف افزایش می یابد. افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی با افزایش میزان بارگذاری کاتالیست نشان دهنده رژیم کاتالیستی هتروژن می باشد، به گونه ای که سرعت واکنش با افزایش غلظت کاتالیست افزایش می یابد تا زمانی که به نقطه خاصی برسد و بعد از آن مستقل از غلظت کاتالیست عمل می کند (۱۸،۳). در این مطالعه با افزایش دوز کاتالیست از  $0.5$  به  $2$  گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش یافته و از  $89/15$  به  $97/4$  درصد می رسد اما با بالاتر بردن غلظت کاتالیست راندمان تا  $94/18$  درصد کاهش می یابد. در هر حال، فعالیت کاتالیتیکی در دوز  $1/5 \text{ g/L}$  تقریباً به مقدار ثابتی می رسد. در توضیح این پدیده می توان گفت که راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی به تعداد سایت های فعال و قابلیت جذب فوتون در کاتالیست مورد نظر بستگی دارد. با افزایش دوز نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، مساحت سطح کلی کاتالیست افزایش یافته و جذب نوری افزایش می یابد، در نتیجه تعداد سایت های فعال و جفت های الکترون-حفره تولید شده، افزایش می یابد که نتیجه آن افزایش راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی است. وقتی غلظت  $\text{TiO}_2$  به بالاتر از سطح اشباع برسد کدورت بالایی در راکتور ایجاد شده و باعث افزایش پراکنش نور و در نتیجه کاهش نفوذ نور می شود که نتیجه آن کاهش راندمان تجزیه است. ذرات اضافی  $\text{TiO}_2$  مانند یک غربال نوری عمل می کند و مساحت سطحی  $\text{TiO}_2$  را که با منبع تابش مواجه است را کاهش می دهد و باعث کاهش نفوذ نور می شود. به علاوه، در



مترونیدازول نیز دارای دو گروه عملکردی قابل یونیزه شدن<sup>۱</sup> است که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است ثابت تفکیک اسید و باز آن در دو نقطه  $\text{pK}_{\text{a}1} = 2/55$  و  $\text{pK}_{\text{a}2} = 14/44$  قرار دارد. بنابراین مترونیدازول در مقادیر pH پایین تر از  $\text{pK}_{\text{a}1}$  بار مثبت، در pH بالاتر از  $\text{pK}_{\text{a}2}$  بار منفی و در بین این دو نقطه خنثی می باشد.



با توجه به موارد ذکر شده می توان گفت که در  $\text{pH} = 2$  برهم کنش های الکترواستاتیک باعث ایجاد دافعه بین مترونیدازول و سطح کاتالیست می شود بنابراین کم ترین راندمان برابر با ۷۸/۴۵ درصد مشاهده شد. در محدوده ۴ تا ۱۰، سطح مترونیدازول خنثی است، بنابراین دافعه ای وجود ندارد و با افزایش pH، روند افزایشی در راندمان حذف مشاهده گردید، به طوری که حداکثر راندمان در  $\text{pH} = 8$  برابر با ۹۷/۸۵ درصد به دست آمد. باید به این نکته نیز اشاره کرد که تولید رادیکال های هیدروکسیل نیز در شرایط قلیایی بهتر صورت می پذیرد به طوری که توزیع  $\text{TiOH}$  در  $\text{pH} < 10$  تقریباً کوچک تر یا برابر با ۸۰ درصد است (۳۸، ۴۲). بنابراین به دلیل وجود یون های هیدروکسید در سطح  $\text{TiO}_2$ ، این یون ها به راحتی می توانند به رادیکال های هیدروکسیل، اکسید شوند و اساس کار فرایند اکسیداسیون پیشرفته نیز بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل می باشد (۴۲). در  $\text{pH} = 6$  راندمان حذف اندکی کاهش یافت. کاهش راندمان در این نقطه به دلیل تأثیر متقابل بین ذرات کاتالیست و آلایند، برهم کنش بین ذرات کاتالیست که به pH بهره برداری بستگی دارد می باشد.

غلظت های بالای کاتالیست، تراکم و تجمع ذرات کاتالیست (به دلیل برهم کنش ذره-ذره) می تواند باعث کاهش سطح در دسترس برای جذب نور شود (۳۹، ۳۸، ۱۸). مطالعات زیادی تأثیر میزان بارگذاری کاتالیست را در تجزیه نوری آلاینده های آلی بررسی کرده اند، ولی نتایج به گونه ای است که نمی توان مستقیماً آن ها را با هم مقایسه کرد، زیرا میزان بارگذاری کاتالیست و اثر پراکندگی نور تابعی از طول مسیر نوری در راکتور است و به ابعاد فتو راکتور بستگی دارد (۱۸). اما در این مطالعات روند یکسانی مشاهده شده است. در مطالعه شکوهی و همکاران درباره ی حذف بیسفنول A، با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر، بازده فرایند افزایش می یابد. سپس با افزایش میزان کاتالیست از ۵ به ۲۰ گرم در لیتر، افزایشی در کارایی فرایند مشاهده نمی شود (۴۰). Xekoukoulotakis و همکاران نیز به نتایج مشابه ای در مطالعه خود دست یافتند (۳). در مطالعه سمرقندی و همکاران بر روی کارایی فرایند فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در حذف رنگ Reactive Black 5، با افزایش مقدار اولیه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  از ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر، راندمان حذف از حدود ۵۳ درصد به حدود ۸۹ درصد افزایش یافت، و سپس با افزایش تا ۳ گرم در لیتر، راندمان تا ۸۲ درصد کاهش نشان داده است (۴۱).

pH اولیه محلول نقش مهمی در راندمان حذف فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی دارد. pH بر ویژگی های کاتالیست (از طریق  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )، و ویژگی های آلایند (از نقطه نظر  $\text{pK}_a$ ) تأثیر می گذارد (۴۲، ۳۱). همچنین می تواند بر تعادل آب (و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل) نیز مؤثر باشد (۳). بسیاری از مطالعات از نقطه صفر بار الکترونی ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) برای مطالعه تأثیر pH استفاده کرده اند (۱۸). در مطالعه کنونی، این مقدار برای دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی برابر با ۶/۲ به دست آمد. بنابراین سطح کاتالیست در  $\text{pH} < 6/2$  دارای بار مثبت و در  $\text{pH} > 6/2$  دارای بار منفی است.

1. Ionizable functional group

در  $\text{pH} = \text{PZC}$  بار سطحی خنثی در ذرات کاتالیست و نبود نیروی دافعه باعث تجمع ذرات کاتالیست و بزرگ تر شدن آن‌ها می‌شود که ته نشینی آن‌ها را به همراه خواهد داشت به گونه‌ایی که از این ویژگی فیزیکی برای بازیابی ذرات کاتالیست در راکتورهای غشایی فوتوکاتالیستی<sup>۱</sup> (PMR) استفاده می‌شود (۱۸). کاهش تقریبی راندمان در محدوده  $\text{pH} = 10$  می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه‌ای باشد که  $\text{pH}$  محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با این حال، کمائی و همکاران در مطالعه حذف سونو کاتالیستی مترونیدازول به این نتیجه رسیدند که کاهش  $\text{pH}$  سبب افزایش میزان حذف مترونیدازول می‌شود (۱۷). به طور کلی توضیح تأثیر  $\text{pH}$  بر راندمان حذف فوتوکاتالیستی پیچیده است (۳). در مطالعه Elmolla و همکاران بر روی تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین، و کلوکساسیلین با استفاده از  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ، در تأثیر  $\text{pH}$  بر راندمان تجزیه با در نظر گرفتن ویژگی‌های کاتالیست و همچنین آنتی‌بیوتیک، افزایش راندمان در  $\text{pH}$  های ۵، ۸، ۳، و ۱۱ را نشان دادند (۴۲). در مطالعه آفاجیری و همکاران بر روی حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸، و توضیح  $\text{pH}$  بر اساس پتانسیل نقطه صفر (pzc) انجام گرفت،  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  برای ذرات  $\text{TiO}_2$  در محدوده ۶/۸ قرار داشته است، بنابراین رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ که از رنگ‌های آنیونی است در  $\text{pH}$  اسیدی بهتر جذب سطح ذرات فوتوکاتالیست با بار مثبت شده است و در نتیجه راندمان حذف در  $\text{pH}$  اسیدی بالاتر بوده است (۴۳).

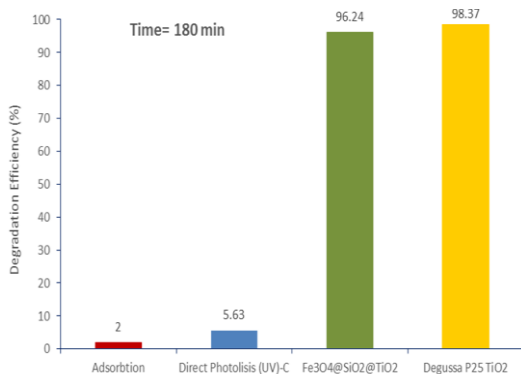
همان طور که در نمودار شماره ۳ مشخص گردید با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این روند را به ماهیت فوتونی واکنش‌های فوتوکاتالیز نسبت می‌دهند (۴۴، ۱۸). در غلظت‌های بالای سوبسترای آلی، به طور همزمان هم سطح  $\text{TiO}_2$  اشباع می‌شود و هم راندمان فوتونی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش غلظت مترونیدازول، مولکول‌های مترونیدازول

مانند فیلتراسیون داخلی عمل کرده و باعث کاهش فوتون‌های نوری می‌شود که به ذرات  $\text{TiO}_2$  می‌رسد. از طرفی، تشکیل گونه‌های فعال در سطح کاتالیست در یک مقدار ثابت از شدت نور، میزان کاتالیست و زمان تابش، مقداری ثابت می‌باشد، بنابراین با افزایش غلظت آلاینده مقدار گونه‌های فعال کافی نخواهد بود و راندمان حذف کاهش می‌یابد که در سایر مطالعات نیز گزارش شده است (۴۵، ۴۴). در مطالعه کرمانی و همکاران بر روی حذف کنکول با روش ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از کاتالیست نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم، راندمان حذف با افزایش غلظت کنکول کاهش یافت (۴۶). در مطالعه فرزاد کیا و همکاران بر روی حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول، غلظت اولیه مترونیدازول در دامنه ۴۰ تا ۱۲۰ میلی گرم در لیتر انتخاب شد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد (۴۷). لازم است به این نکته اشاره شود که از دیدگاه مهندسی، مقدار آلاینده‌ای که تجزیه می‌شود نسبت به صرفاً راندمان تجزیه اهمیت بیش تری دارد. به عنوان مثال بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش، مقدار مترونیدازول حذف شده به ترتیب در غلظت‌های ۷۵، ۶۰، ۵۰ و ۴۰ میلی گرم در لیتر برابر با ۶۶، ۵۶، ۴۷ و ۳۹ میلی گرم در لیتر می‌باشد. بر اساس این دیدگاه با افزایش غلظت، کل مقدار مترونیدازولی که تجزیه شده افزایش می‌یابد بنابراین عملکرد سیستم با افزایش غلظت، افزایش داشته است.

پارامترهای ذکر شده در جدول شماره ۴ و مقدار بالای ضریب رگرسیون مؤید این مطلب است که حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده از واکنش شبه درجه اول پیروی می‌کند. و واکنش حذف مترونیدازول با استفاده از کاتالیست دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده یک فرآیند فوتوکاتالیست هتروژن است، باید ضرایب مربوط به جذب سوبسترای آلی بر سطح  $\text{TiO}_2$  و همچنین ضرایبی



که نشان دهنده سرعت واکنش سوبسترای آلی با سطح فعال شده نوری می باشد نیز محاسبه شوند. به عبارت دیگر ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول ( $K_{obs}$ ) در فرایند فوتوکاتالیز هتروژن دو عبارت ثابت جذب ( $K_{LH}$  بر حسب  $L \cdot mg^{-1}$ ) و ثابت سرعت واکنش در سطح کاتالیست ( $k_c$  بر حسب  $mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ ) را در بر می گیرد (معادله ۲). بنابراین به منظور پیدا کردن این ضرایب از مدل لانگمویر-هینشلوود استفاده شد. مطالعات زیادی نشان می دهند که سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی از این مدل پیروی می کند (۳۵، ۳۸). مقدار ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه  $0.02 \cdot min^{-1}$  بدست آمده است.



نمودار شماره ۷: راندمان حذف مترونیدازول از محلول های آبی در فرایندهای جذب، فوتولیز مستقیم و فوتوکاتالیستی (غلظت pH= غلظت مترونیدازول =  $40 \text{ mg/L}$ ، غلظت p 25 برابر با  $5 \text{ g/L}$ ، غلظت  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  برابر با  $2/3 \text{ g/L}$ )

در پایان می توان بیان نمود Degussa P25 TiO<sub>2</sub> کاربردترین کاتالیست مورد استفاده در تصفیه آب است، اما مشکل جداسازی آن به دلیل اندازه کوچک ذرات زمینه ساز پژوهش برای یافتن مواد جایگزین شده است. در این مطالعه نانو کامپوزیت های مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  به روش ساده سل-ژل سنتز شد و کاربرد آن در تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که روش سل-ژل روش مناسبی برای سنتز کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  می باشد، به طوری که کاتالیست سنتز شده ویژگی های مغناطیسی خوبی از خود نشان داده است. همچنین عملکرد فوتوکاتالیستی بسیار خوبی داشته است و در شرایط بهینه (pH برابر با ۸، دوز کاتالیست  $1/5 \text{ g/L}$ ، غلظت آلاینده برابر با  $40 \text{ mg/L}$  و زمان تابش ۱۸۰ دقیقه) راندمان حذف ۹۸ درصد بدست آمده است بنابراین می تواند به اندازه Degussa P25 در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول مؤثر باشد و با توجه به سادگی جداسازی آن توسط یک میدان مغناطیسی خارجی و ویژگی های خوب بازیابی (حفظ راندمان

همان طور که در نمودار شماره ۷ مشاهده می شود جذب MNZ بر روی کاتالیست سنتز شده قابل توجه نمی باشد، به طوری که بعد از ۱۸۰ دقیقه آزمایش راندمان حذف حدود ۲ درصد به دست آمده است. همچنین تابش UV تأثیر قابل ملاحظه ای در حذف مترونیدازول ندارد و راندمان حذف بعد از ۱۸۰ دقیقه برابر با  $5/63$  درصد شده است که این نتیجه توسط محققان دیگر نیز مشاهده شد (۱۵). Shemer و همکاران نیز راندمان حذف مترونیدازول را با تابش UV حدود ۱۲-۶ درصد مشاهده کردند (۴۸). همچنین در نمودار شماره ۷، نتایج آزمایش مقایسه نانو کامپوزیت سنتز شده با کاتالیست تجاری P25، میزان بارگذاری یکسان TiO<sub>2</sub> استفاده شد، به این صورت که دوز پودر P25 برابر با  $0/5 \text{ g/L}$  و  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  برابر با  $5 \text{ g/L}$  در نظر گرفته شد (جدول شماره ۳). راندمان حذف توسط P25 بالاتر اما بسیار نزدیک به راندمان حذف کاتالیست سنتز شده می باشد ( $p > 0/05$ ) به طوری که می توان گفت کاتالیست سنتز شده  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  از نظر فعالیت کاتالیستی مشابه Degussa P25 TiO<sub>2</sub> می باشد. با در نظر گرفتن بازیابی راحت کاتالیست مگنت شده در یک میدان مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد از این کاتالیست، نانو کاتالیست

بالای ۹۰ درصد در ۶ ران متوالی)، می تواند جایگزین مناسبی برای p25 محسوب شود. مطالعه درجه واکنش و سینتیک فرایند نشان داد که فرایند از مدل لانگمویر-هینشلوود پیروی کرده است ( $R^2 = 0.9976$ ) و مقدار ثابت سرعت در شرایط بهینه برابر با  $0.02 \text{ min}^{-1}$  بدست آمد.

## سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان

"بررسی کارایی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی مترونیدازول به وسیله اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده از محلول های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۵ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا شده است. بدین منظور از کلیه کسانی که در دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی در اجرا این مطالعه همکاری داشته اند صمیمانه تقدیر و تشکر می گردد.

## References

1. Bu Q, Wang B, Huang J, Deng S, Yu G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. J Hazard Mater 2013; 262: 189-211.
2. de Jongh CM, Kooij PJ, de Voogt P, ter Laak TL. Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. Sci Total Environ 2012; 427-428: 70-77.
3. Xekoukoulotakis NP, Xinidis N, Chroni M, Mantzavinos D, Venieri D, Hapeshi E, et al. UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. Catalysis Today 2010; 151(1): 29-33.
4. Abdolmotalleb Seidmohammadi GA, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(143): 160-173 (Persian).
5. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. J Environ Manage 2011; 92(10): 2304-2347.
6. Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. J Hazard Mater 2009; 170(1): 298-305.
7. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. J Urmia Univ Med Sci 2013; 24(10): 839-850.
8. Panditi VR. Assessment of the Occurrence and Potential Risks of Antibiotics and their Metabolites in South Florida Waters Using Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. Dissertation. Florida; Florida Int Univ; 2013.
9. Monteiro SC, Boxall ABA. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. Rev Environ Contam Toxicol 2010; 54-143.
10. Babaei A, Lima EC, Takdastan A, Alavi N, Goudarzi Gh, Vosoughi M, et al. Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: operational variables, kinetics, and equilibrium studies. Water Science & Technology 2016; 74(5): 1202-1216.
11. Zazouli M, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect Of Hydrophilic And Hydrophobic



- Organic Matter On Amoxicillin And Cephalixin Residuals Rejection From Water By Nanofiltration. Iran J Environ Health Sci Eng 2010; 7(1): 15-24.
12. Cheng W, Yang M, Xie Y, Liang B, Fang Z, Tsang EP. Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO<sub>2</sub>-Sb coated titanium anode. Chemical Engineering Journal 2013; 220: 214-220.
  13. Saidi I, Soutrel I, Floner D, Fourcade F, Bellakhal N, Amrane A, et al. Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole. J Hazard Mater 2014; 278: 172-179.
  14. Davary N, Farhadian M, Soleimani A. Removal of antibiotics from contaminated water with the help of advanced oxidation process. The 1<sup>st</sup> Conference on Enviroment; 2014 May 22; Esfahan, Iran. Payam Noor Univ.
  15. Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. J Colloid Interface Sci 2014; 436: 276-285.
  16. Yang J, Wang X, Zhu M, Liu H, Ma J. Investigation of PAA/PVDF-NZVI hybrids for metronidazole removal: Synthesis, characterization, and reactivity characteristics. J Hazard Mater. 2014; 264: 269-277.
  17. Kamani H, Ashrafi D, Sancholi F. Efficiency of Sono-nano-catalytic Process of Tio<sub>2</sub> Nano-particle in Removal of Erythromycin and Metronidazole from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (151): 140-154 (Persian).
  18. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research 2010; 44(10): 2997-3027.
  19. Xu J, Ao Y, Fu D, Yuan C. Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite. J Phys Chem Solids 2008; 69(8): 1980-1984.
  20. Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X, et al. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. Water Res 2015; 79: 128-146.
  21. Giraldo AL, Peñuela GA, Torres-Palma RA, Pino NJ, Palominos RA, Mansilla HD. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO<sub>2</sub> in suspension. Water Res 2010; 44(18): 5158-5167.
  22. Makarova OV RT, Thurnauer MC, Martin A, Kemme PA, Cropek D. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. Environ Sci Technol 2000; 34(22): 4797-4803.
  23. Beydoun D AR, Low GK-C, McEvoy S. Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. Chemistry B. 2000; 104(18): 4387-4396.
  24. Fernández-Ibáñez P BJ, Malato S, De Las Nieves F. Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. Water Res 2003; 37(13): 3180-3188.
  25. Belessi V LD, Konstantinou I, Zboril R, Tucek J, Jancik D, et al. Structure and photocatalytic performance of magnetically separable titania photocatalysts for the degradation of propachlor. Appl Catal B 2009; 87(3): 181-189.
  26. Gómez-Pastora J, Dominguez S, Bringas E, Rivero MJ, Ortiz I, Dionysiou DD. Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment. Chem Engin J 2017; 310: 407-427.

27. Enayati Ahangara L, Movassaghi K, Emadi M, Yaghoobia F. Photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-based magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) for reusing of textile wastewater. *Nano Chem Res* 2014; 1(1): 33-39.
28. Beydoun D, Amal R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide–titanium dioxide photocatalyst. *Materials Science and Engineering: B* 2002; 94(1): 71-81.
29. Greene D, Serrano-Garcia R, Govan J, Gun'ko YK. Synthesis Characterization and Photocatalytic Studies of Cobalt Ferrite-Silica-Titania Nanocomposites. *Nanomaterials* 2014; 4(2): 331-343.
30. Fan Y, Ma C, Li W, Yin Y. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by hydrothermal synthetic method. *Mater Sci Semicond Process* 2012; 15(5): 582-585.
31. Gad-Allah TA, Kato S, Satokawa S, Kojima T. Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Parametric and kinetic studies. *Desalination* 2009; 244(1-3): 1-11.
32. Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO<sub>2</sub> crystals onto a magnetic core. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002; 148(1-3): 303-313.
33. Xu S, Shangguan W, Yuan J, Shi J, Chen M. Preparations and photocatalytic degradation of methyl orange in water on magnetically separable Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> supported on nickel ferrite. *Sci Technol Adv Mater* 2007; 8(1-2): 40-46.
34. What is the exact procedure for measuring pH<sub>zpc</sub> using the pH drift method?: Research Gate. Available from: [https://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_the\\_exact\\_procedure\\_for\\_measuring\\_pH\\_zpc\\_using\\_the\\_pH\\_drift\\_method](https://www.researchgate.net/post/What_is_the_exact_procedure_for_measuring_pH_zpc_using_the_pH_drift_method).
35. Saïen J, Khezrianjoo S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *J Hazard Mater* 2008; 157(2): 269-276.
36. Vasanth Kumar K, Porkodi K, Selvaganapathi A. Constrains in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments* 2007; 75(1): 246-249.
37. Ohtani B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters* 2008; 37(3): 216-229.
38. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinos D. Solar Fenton and solar TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Res* 2010; 44(18): 5450-5462.
39. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
40. Shokoohi R, MollaMahmoudi M, Aazami Ghilan R. Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(148): 88-99 (Persian).
41. Samarghandi MR, Siboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide

- Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21(81): 44-52 (Persian).
42. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Desalination 2010; 252(1-3): 46-52.
  43. Aghajari N, Yonesi H, Bahramifar N, Ghasemi Z. Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(150): 137-157 (Persian).
  44. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Water Research 2008; 42(13): 3480-3488.
  45. Wang W-L, Wu Q-Y, Wang Z-M, Hu H-Y, Negishi N, Torimura M. Photocatalytic degradation of the antiviral drug Tamiflu by UV-A/TiO<sub>2</sub>: Kinetics and mechanisms. Chemosphere 2015; 131: 41-47.
  46. Kermani M, Farzadkia, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(142): 139-154 (Persian).
  47. Mahdi Farzadkia EB, Ali Esrafil, Jae-Kyu Yang and Mehdi Shirzad-Siboni<sup>1\*</sup>. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2015; 13: 35.
  48. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. Chemosphere 2006; 63(2): 269-276.